

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-029206

(43)Date of publication of application : 07.02.1991

---

(51)Int.Cl.

H01B 1/06

C01G 49/00

H01M 6/18

H01M 10/36

---

(21)Application number : 01-259832 (71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC  
RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 04.10.1989 (72)Inventor : AONO HIROMICHI  
SUGIMOTO EISUKE  
SADAOKA YOSHIHIKO  
IMANAKA NOBUHITO  
ADACHI KINYA

---

(30)Priority

Priority number : 64 57367 Priority date : 09.03.1989 Priority country : JP

---

## (54) LITHIUM ION CONDUCTIVE SOLID ELECTROLYTE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a chemically stable conductive solid electrolyte having high lithium transport number and high conductivity at room temperature by specifying the composition of the electrolyte.

CONSTITUTION: A compound having a formula  $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $X=0.1-1.9$ ) is used as a lithium ion conductive solid electrolyte. The solid electrolyte is prepared by mixing titanium oxide, lithium salt, phosphate, and iron oxide and heating the mixture for solid phase reaction. If  $x$  is less than 0.1 or over 1.9, sufficient conductivity is not obtained. Like this a chemically stable and conductive solid electrolyte having high lithium transport number and high conductivity at room temperature is obtained. Such electrolyte can be  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{SixP}_{3-x}\text{O}_{12}$  ( $X=0.1-2.9$ ) or may be prepared by adding a lithium compound to  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  and sintering the mixture.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-29206

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 01 B 1/06  
C 01 G 49/00  
H 01 M 6/18  
10/36

識別記号

A 7364-5G  
A 8618-4G  
A 8222-5H  
A 8222-5H

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)2月7日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全15頁)

⑮ 発明の名称 リチウムイオン導電性固体電解質およびその製法

⑯ 特 願 平1-259832

⑰ 出 願 平1(1989)10月4日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)3月9日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-57367

㉑ 発 明 者 青 野 宏 通 愛媛県新居浜市八雲町7番1号 構内宿舎20号  
㉒ 発 明 者 杉 本 榮 佑 愛媛県新居浜市阿島甲1015-191  
㉓ 発 明 者 定 岡 芳 彦 愛媛県松山市道後一万5-13  
㉔ 発 明 者 今 中 信 人 大阪府豊中市岡町北1-4-5-303  
㉕ 発 明 者 足 立 吟 也 兵庫県神戸市東灘区御影町御影字滝ヶ鼻1345-9  
㉖ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

リチウムイオン導電性固体電解質およびその製法

2. 特許請求の範囲

- (1) 化学式  $Li_{1-x}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  (式中、xは0.1~1.9を示す) で表わされるリチウムイオン導電性固体電解質。  
(2) 酸化チタン、リチウム塩、リン酸塩および酸化鉄を混合した後、加熱による固相反応を行なうことを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン導電性固体電解質の製法。  
(3) 化学式  $Li_{1-x}Ti_2Si_xP_{3-x}O_{12}$  (式中、xは0.1~2.9を示す) で表わされるリチウムイオン導電性固体電解質。  
(4) 酸化チタン、リチウム塩、リン酸塩、酸化シリコンを混合した後、加熱による固相反応を行なうことを特徴とする請求項(3)記載のリチウムイオン導電性固体電解質の製法。

(5) 化学式  $LiTi_2(PO_4)_3$  で表わされる化合物に、 $LiTi_2(PO_4)_3$  で表わされる化合物以外のリチウム化合物を添加し、焼結することにより得られる化合物からなることを特徴とするリチウムイオン導電性固体電解質。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はリチウムイオン導電性固体電解質およびその製法に関し、さらに詳しくは、室温で高いリチウムイオン導電率を有し、固体マイクロ電池等の固体電気化学素子に好適な、新規なリチウムイオン導電性固体電解質およびその製法に関する。

〔従来の技術〕

電子産業における近年の技術的進歩は著しく、あらゆる分野にIC、LSI等の電子部品が多く用いられているが、例えば電池の分野においても、小型化、薄型化がはかられ、カード型電卓用電源、カメラ用電源、腕時計用電源等として多量に使用されつつある。

これらの用途に用いられる電池は、アルカリ電

池またはリチウム電池がほとんどであり、使用される電解質はいずれも液体電解質である。これら液体電解質を使用した電池は、電池の封口方法に高度の加工技術を必要とし、現在ではガスケットを介したクrimpシールを用いた封口技術が主流であるが、電池が薄くなるほど封口部材の電池容積に占める割合が増大し、要求される電池容量を提供し難くなり、電池の薄型化に限界がある。

このような状況において、電池の小型化、薄型化等のために、リチウムイオン導電性に優れた固体電解質が研究されている。

このような固体電解質としては、高分子電解質の応用が試みられており、代表的なものとしては、ポリ(メタクリル酸オリゴオキシエチレン)−アルカリ金属塩系が挙げられる。しかしながら、そのイオン導電性は最も優れたものでも室温で $10^{-5}$  S/cm程度であり、また移動イオンの選択性が悪く、カチオン(例えば $Li^{+}$ )のみならず、アニオン(例えば $ClO_4^{-}$ )の移動を生ずる等の問題があり、実用段階に至っていない。

にある。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明は、化学式 $Li_{1-x}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ で表わされるリチウムイオン導電性固体電解質(以下、「固体電解質Ⅰ」という)、化学式 $Li_{1-x}Ti_xSi_xP_{3-x}O_{12}$ (式中、 $x$ は0.1~2.9を示す)で表わされるリチウムイオン導電性固体電解質(以下、「固体電解質Ⅱ」という)、および化学式 $LiTi_2(PO_4)_3$ で表わされる化合物に、 $LiTi_2(PO_4)_3$ 以外のリチウム化合物(以下、「リチウム化合物A」という)を添加し、焼結することにより得られる化合物からなることを特徴とするリチウムイオン導電性固体電解質(以下、「固体電解質Ⅲ」という)に関する。

本発明の固体電解質(Ⅰ)は、酸化チタン、リチウム塩(例えば $Li_2CO_3$ 、 $Li_2O$ 等)、リン酸塩(例えば $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $(NH_4)_2H_2PO_4$ 等)および酸化鉄を混合した後、加熱による固相反応を行なうことによって製造す

一方、ハロゲン化リチウム、ハロゲン化リチウムと酸化アルミニウムの混合系、窒化リチウム、窒化リチウム誘導体、 $\gamma-Li_3PO_4$ 型構造を有するリチウムの酸素酸塩などの無機固体電解質粉の研究も盛んに進められている。しかしながら、ハロゲン化リチウムまたはハロゲン化リチウムと酸化アルミニウムの混合系は、化学的安定性に劣り、また導電率 $\sigma$ が $10^{-5} \sim 10^{-7}$  S/cmと低い欠点がある。また、窒化リチウムまたはその誘導体は、導電率 $\sigma$ は $10^{-3}$  S/cmと高いが、化学的安定性が悪いという問題がある。さらに、 $\gamma-Li_3PO_4$ 型構造を有する酸素酸塩は、化学的安定性には優れるが導電率 $\sigma$ が低く、 $10^{-5}$  S/cm程度である。従って、これらの固体電解質を広範囲な分野へ応用することは困難である。  
【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決し、室温で高い導電率を有し、リチウムイオン輸率の高い、化学的に安定な新規なリチウムイオン導電性固体電解質およびその製法を提供すること

ることができる。

本発明の固体電解質Ⅰの組成は、前記化学式中の $x$ が0.1~1.9であるが、好ましくは0.2~0.5、より好ましくは0.3~0.5である。この $x$ が0.1未満または1.9を超えると十分な導電率を得ることが困難である。

前記固体電解質Ⅰの原料である酸化チタン、例えば $TiO_2$ 、リチウム塩、リン酸塩および酸化鉄、例えば $Fe_2O_3$ は、市販品をそのまま用いることができるが、精製および真空乾燥して用いることが好ましい。これらの原料を混合する方法は特に限定されず、例えば所定量を秤量した後、乳ばち等を用いて粉末状で混合して混合物とする。

この際各原料の好ましい使用割合は、酸化チタン/リチウム塩/リン酸リチウム/ $Fe_2O_3$  = 20~30/10~17/55/1~8(モル%)である。

前記混合物の加熱による固相反応は、例えば電気炉で空気中または不活性ガス中、900~1200℃の温度で1~10時間反応させることによ

って行なうことができる。また固相反応後には、通常、固相反応物の粉碎を行なうこと、例えば、ボールミル等を用いて5～15時間程度行なうことが好ましい。加熱による固相反応および固相反応物の粉碎は、通常、少なくとも1回は行なうが、固相反応を十分に進行させるためには、数回繰り返して行なうのが好ましい。固相反応後の粉碎物は、通常、加圧成型し、これを焼結する。

前記加圧成型の方法は特に限定されず、例えばプレス等を用いて1 t/cm<sup>2</sup>以上の圧力で行なうことができる。この際、加圧成型時の成型性を高めるために、ポリビニルアルコール等のバインダーまたは成型助剤を添加することができる。

また、得られた加圧成型物の焼結方法は特に限定されず、例えば、電気炉で空气中または不活性ガス中、850～1300℃の温度で1～5時間程度加熱することによって行なうことができる。

本発明の固体電解質Ⅱの組成は、前記化学式中のxが0.1～2.9であるが、好ましくは0.2～0.5、より好ましくは0.3～0.4であ

$\text{Li}_2(\text{PO}_4)_3$ で表わされる化合物は、酸化チタン、例えば $\text{TiO}_2$ 、リチウム塩、例えば $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 等、リン酸塩、例えば $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 等を混合した後、加熱による固相反応を行なうことによって得ることができる。

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の原料である酸化チタン、リチウム塩、リン酸塩は、市販品をそのまま用いることができるが、精製および真空乾燥して用いることが好ましい。これらの原料を混合する方法は特に限定されず、例えば、所定量を秤量した後、乳ばち等を用いて粉末状で混合して混合物とする。

この際の各原料の好ましい使用割合は、酸化チタン/リチウム塩/リン酸塩＝35～37/8～10/53～55（モル％）である。

得られた混合物の加熱による固相反応は、固体電解質Ⅰの場合と同様にして行なうことができる。

次いで、固相反応により得られた $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ で表わされる化合物に、リチウム化

る。このxが0.1未満または2.9を超えると十分な導電率を得ることが困難である。

前記リチウムイオン導電性固体電解質の原料である酸化チタン、例えば $\text{TiO}_2$ 、リチウム塩、リン酸塩および酸化シリコン、例えば $\text{SiO}_2$ は、市販品をそのまま用いることができるが、精製および真空乾燥して用いることが好ましい。これらの原料を混合する方法は特に限定されず、例えば所定量を秤量した後、乳ばち等を用いて粉末状で混合し、混合物とする。

この際の各原料の好ましい使用割合は、酸化チタン/リチウム塩/リン酸塩/酸化シリコン＝34～36/10～13/43～50/3～9（モル％）である。

前記混合物の加熱による固相反応は、固体電解質Ⅰの場合と同様にして行なうことができる。また固相反応後に、必要に応じて行なう固相反応物の粉碎、加圧成型および焼結も、固体電解質Ⅰの場合と同様にして行なうことができる。

本発明の固体電解質Ⅲの製造に用いる $\text{LiT}$

化合物Aを添加し、必要に応じて加圧成型し、その後焼結する。

ここで、リチウム化合物Aは、式 $\text{Li}_i\text{Y}$ （式中、Yは1～3価のアニオンを示し、ZはYが1価の場合は1、2価の場合は2、3価の場合には3を示す）で表わされる化合物（以下、単位に「リチウム化合物」という）であり、式中のYの具体例としては、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{ClO}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{BO}_3^{3-}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{O}^{2-}$ 等が挙げられ、特に $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{BO}_3^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 等が好ましい。リチウム化合物としては、例えばフッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、過塩素酸リチウム、チオシアン酸リチウム、ホウフッ化リチウム、ホウ酸リチウム、リン酸リチウム、硝酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ステアリン酸リチウム等が挙げられる。

ここで用いられるリチウム化合物Aも、市販の

粉末をそのまま用いることができるが、真空乾燥することが好ましい。

リチウム化合物Aの添加割合は、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ で表わされる化合物1モルに対して、通常0.05～3モル、好ましくは0.1～1モルである。

また、必要に応じて行なう加圧成型およびその後の焼結は、固体電解質Iの場合と同様にして行なうことができる。

さらに、上記のリチウム化合物Aは、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の原料混合の段階から添加することもできる。例えば、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の原料に、リチウム化合物A、または加熱によりリチウム化合物Aになるリチウム塩、並びにリン酸塩を混合し、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ およびリチウム化合物Aの合成や混合を同時に行なうこともできる。

ここで、加熱によりリチウム化合物Aになるリチウム塩としては、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 等を、リン酸塩としては、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)$

$\text{H}_2\text{PO}_4$ 等を挙げることができる。

また、この混合物の加熱による固相反応も、固体電解質Iの場合と同様にして行なうことができる。

本発明の固体電解質I～IIIは、粉碎して固体電解質粉（以下、「特定固体電解質粉」という）とし、絶縁性高分子弾性体に混合し、均一に分散させることにより、固体電解質シート（以下、「SEシート」という）とすることができる。

SEシートには、本発明の固体電解質I～III以外の無機質固体電解質からなる固体電解質粉（以下、「その他の固体電解質粉」という）を併用することもできる（以下、特定固体電解質粉とその他の固体電解質粉とを総称して「固体電解質粉」という）。該その他の固体電解質粉としては、例えば $\text{LiI}$ 、 $\text{LiI} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{Li}_3\text{PO}_4$ 等のリチウムイオン伝導性固体電解質、 $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ 、 $\text{KAg}_4\text{I}_5$ 、 $\text{Ag}_3\text{SI}$ 、 $\text{AgI} - \text{Ag}_2\text{O} - \text{MoO}_3$ ガラス等の銀イオン伝導性固体電解質、 $\text{RbCu}_4$

$\text{I}_{2-x}\text{Cl}_{3+x}$ （ $x=0, 2 \sim 0.6$ ）、 $\text{CuI} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{MoO}_3$ ガラス、 $\text{CuI} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ ガラス等の銅イオン伝導性固体電解質、 $\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{PO}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ 等の水素イオン伝導性固体電解質、 $\text{Na} - \beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ （ $x=0 \sim 3$ ）で示されるナトリウムイオン伝導性固体電解質等のイオン伝導性のものが用いられる。

ここで、前記固体電解質粉の形状および粒径は特に限定されるものではないが、絶縁性高分子弾性体との混合しやすさ等の点から、100～200メッシュ（タイラー標準篩）を通過するものが好ましい。

SEシートの作製に使用される絶縁性高分子弾性体としては、例えば1,4-ポリブタジエン、天然ゴム、ポリイソプレン、SBR、NBR、EPDM、EPM、ウレタンゴム、ポリエステル系ゴム、クロロプレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、シリコンゴム、スチレン-ブタジエン-ス

チレンブロック共重合体（以下、「SBS」という）、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（以下、「SIS」という）、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体（以下、「SEBS」という）、スチレン-エチレン-プロピレンブロック共重合体（以下、「SEP」という）、ブチルゴム、ホスファゼンゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、1,2-ポリブタジエン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、環化ポリブタジエン、環化ポリイソプレン、ポリメタクリル酸メチルおよびこれらの混合物等が挙げられる。

これらの絶縁性高分子弾性体のうち、SEシートの分解電圧および電子輸率をさらに良好にするために、不飽和結合を含まない高分子弾性体、例えばSEBS、SEP、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリスチレンおよびこれらの混合物等の熱可塑性高分子弾性体を、

使用する絶縁性高分子弾性体の総量中に体積分率で50%以上含有することが好ましい。該不飽和結合を含まない高分子弾性体のうちでは、溶剤の溶解性、固体電解質粉との混練性、電極活物質との接着性およびSEシートの強度の点から、スチレンを必須成分とするブロック共重合体であるSEBS、SEPが特に好ましく、具体的には、SEBSとしてKraton G-1650、G-1652、G-1657X、G-1660X、G-1726（シェル社製）等が挙げられ、またSEPとして、Kraton G-1701X、G-1702X（シェル社製）等が挙げられる。さらに絶縁性高分子弾性体は、柔軟性の点から、ASTM硬度で90以下のものが好ましく、また広い温度範囲で固体電解質シートとしての良好な特性を維持する点から、脆化温度が-40℃以下で、熱安定性が80℃以上のものが好ましい。

SEシートにおいては、使用する固体電解質粉の絶縁性高分子弾性体における体積分率を、通常55~95%、好ましくは75~92%とする。

高分子弾性体を溶剤に溶解させた高分子溶液と、固体電解質粉をボールミル、ホモジナイザー等の剪断力が高められた方法で混練し、得られた混合物をアプリケーションバー等で基板上に圧延し、溶剤を乾燥することによってシートを得る方法が好ましい。この際の溶剤含有混合物の固形分濃度は、好ましくは50~80重量%である。前記方法は、100 $\mu$ m以下の厚みムラの少ない薄膜が得られること、混練時の発熱が少なく固体電解質粉の変質および分解が起こり難いこと、混練時に大気との接触がほとんどなく、固体電解質粉の湿気および酸素による変質または分解が起き難いため、作業環境上の配慮が容易なこと等から好ましい。

前記製造方法において用いられる溶剤としては、例えばn-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、トリクレン等の非吸水性で固体電解質粉と反応しない飽和炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素溶剤、ハロゲン化炭化水素溶剤またはエステル系溶剤が挙げられる。なお、これら溶

固体電解質粉の体積分率が55%未満の場合には導電率が低下しやすくなり、また体積分率が95%を超えると脆くなり、シートとしての形状が保ちにくくなる。

このようなSEシートの硬度は、通常ASTM A硬度で65~96である。該シートの硬度が65未満では導電率が低下し、また硬度が96を超えると、可撓性が悪くなり脆くなる。

またSEシートの厚みは、好ましくは10~250 $\mu$ mである。該シートの厚みが10 $\mu$ m未満では裂けやすく、強度が保ちにくく、また、厚みが250 $\mu$ mを超えると導電率が低下しやすい。

SEシートは、例えば、固体電解質粉を体積分率で55~95%および絶縁性高分子弾性体を体積分率で5~45%を溶剤に混合し、得られた混合物を基板上に塗布し、乾燥することによって製造することができる。

この場合、固体電解質粉、絶縁性高分子弾性体および溶剤の添加順序は特に限定するものではないが、混合物の均一性を高めるためには、絶縁性

剤の沸点は、70~150℃の範囲であることが好ましい。沸点が70℃未満では、混合物中の溶剤蒸発速度が速すぎるため、均一で大面積のシートが得られないことがあり、また、沸点が150℃を超えると溶剤蒸発速度が遅くなり、生産効率が悪くなることがある。

また、SEシートにおいては、前記固体電解質粉と絶縁性高分子弾性体とからなる混合物を、非導電性網状体の開口部に充填して製造されるものが好ましい。

この溶剤含有混合物を非導電性網状体の開口部に充填する具体的方法としては、溶剤含有混合物中に非導電性網状体を含浸し、非導電性網状体に混合物を十分付着させた後、硬質ゴム、プラスチック、金属等からなるブレード、ロール等により開口部に充填するとともに、過剰に付着している溶剤含有混合物を除去する方法が挙げられる。この際、ブレード、ロール等と混合物の付着した非導電性網状体との間に、テフロンシート、ポリエステルシート等を介在させ、過剰に付着している

混合物を除去してもよい。また、この際の溶剤含有混合物の固形分濃度は、前記と同様に好ましくは50～80重量%である。

このようにして、非導電性網状体の開口部に溶剤含有混合物を充填した後、例えば20～30℃で乾燥することによって、非導電性網状体の開口部に固体電解質粉と絶縁性高分子弾性体との混合物を充填してなるSEシートが得られる。

前記非導電性網状体の材質としては、例えばセルロース、ナイロン6、ナイロン66、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ガラスファイバー等を挙げることができ、非導電性網状体の具体例としては、これらの材質からなる織布または不織布を挙げることができる。これらの非導電性網状体の開口率は、35～65%の範囲が適当である。ここで開口率は、網状体単位面積当たりの総開口部面積の割合で定義される。開口率が35%未満であればSEシートの導電率が小さくなり、また、開口率が65%を超えるとSEシートの強度が不足することがある。

めて厚み精度の優れたものである。

SEシートは、前記製造方法以外の方法によっても得ることができる。該その他の製造方法としては、例えば2軸混練装置で絶縁性高分子弾性体と固体電解質粉とを混練し、得られた混合物をロール圧延してシート化する方法等が挙げられる。

なお、SEシートは、固体電気化学素子を製造する際に、電極活物質の接着強度を増すために、例えば混合物中に変性ロジン、ロジン誘導体、テルペン樹脂、クマロン-インデン樹脂、フェノール変性クマロン-インデン樹脂等のロジン系粘着付与剤、芳香族系粘着付与剤またはテルペン系粘着付与剤が添加されていてもよい。

また、SEシートを製造する際の各種工程は、相対湿度30%以下の環境で行なうことが好ましい。相対湿度が30%を超えると、固体電解質粉の変質が生じることがある。相対湿度を30%以下に保つ方法は、特に限定されるものではなく、脱湿した乾燥空気雰囲気、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気以上記工程を行なえばよい。

また、これらの非導電性網状体の比表面積は、50～1000 $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲が適当である。さらに不織布の場合、目付け量は5～50 $\text{g}/\text{m}^2$ の範囲が適当である。さらに、これらの非導電性網状体の厚みは、網状体自身の強度および固体電解質シートの薄型化を考慮して、10～150 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、1開口部当たりの平均面積は1.6 $\times 10^{-3}$ ～9 $\times 10^{-2}\text{m}^2$ 、および隣接する開口部間の幅は20～120 $\mu\text{m}$ が好ましい。

なお、SEシートが非導電性網状体の開口部に、固体電解質粉と絶縁性高分子弾性体との混合物を充填してなるものである場合には、電極との密着性および導電率を向上させるために、非導電性網状体の上下に各5～25 $\mu\text{m}$ の該混合物層を有することが好ましく、また該シートの厚みは、10～250 $\mu\text{m}$ が好ましい。

このような非導電性網状体の開口部に、固体電解質粉と絶縁性高分子弾性体との混合物を充填してなるSEシート（以下、「SEシートⅡ」という）は、非導電性網状体を母体とするために、極

さらに、前記のようにして得られたSEシートを用いて、SEシートを、電極活物質粉と固体電解質粉との混合物を絶縁性高分子弾性体に、通常50～95%の体積分率で分散させた電極シートおよび/または金属シート間に積層させたことを特徴とする構造体（以下、「構造体Ⅰ」という）およびSEシートを、電極シートおよび/または金属シート間に積層させた構造体であって、前記SEシートおよび電極シートの少なくとも1つが、SEシートの場合は特定固体電解質粉を含む固体電解質粉を、電極シートの場合は少なくとも電極活物質粉を、それぞれ絶縁性高分子弾性体中に分散させた混合物を網状体の開口部に充填してなるシート状形成体であることを特徴とする構造体（以下、「構造体Ⅱ」という）を作成することができる。

構造体ⅠおよびⅡは、基本的にはSEシートならびに電極シートおよび/または金属シートから構成され、電極シートまたは金属シート、SEシート、電極シートまたは金属シートの順に積み重

ね、これらを一体成型して得られる。一体成型する方法は特に限定されるものではないが、例えば不活性ガス下、100～150℃程度の温度で数十秒～10分間程度加熱し加圧する方法が挙げられる。加熱し加圧した後、密着力を均一にするために、不活性ガス下で1～3時間程度熱処理を行ってもよい。このようにして得られる構造体は製造しやすく、薄型で、大面積を有するものが得られる。

前記構造体ⅠおよびⅡは、さらに必要に応じて集電極を配置し、簡便な封止技術、例えばエポキシ樹脂等による樹脂封止またはポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等によるラミネート封止により実用に供される。

ここで用いられる電極シートは、電極活物質粉または電極活物質粉と固体電解質粉との混合物を絶縁高分子弾性体に、通常50～95%、好ましくは75～95%の体積分率で分散させるもの（以下、単に「電極シートⅠ」という）である。前記混合物の体積分率が50%未満では、SEシ

プレル、ニッケルシュプレル、硫化鉄等の硫化物、酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化チタン等の酸化物等が挙げられる。また、固体エレクトロミックディスプレイの電極シートに適するものとしては、固体電解質と電気化学的にイオンの授受を行ない、光学的変化をするもの、例えば三酸化タングステンが挙げられ、さらに固体電気二重キャパシタの電極シートに適するものとしては、固体電解質とはイオンの授受を行なわないが、固体電解質との界面で電気二重層を形成するもの、例えば活性炭が挙げられる。

なお、電極シートが電極活物質粉と固体電解質粉の両方を含む場合には、電極活物質粉と固体電解質粉の使用割合は、電極活物質粉/固体電解質粉=1/4～5/4（重量比）が好ましい。

また、前記電極活物質粉の形状および粒径は特に限定されるものではないが、絶縁性高分子弾性体との混合のしやすさ等の点から、100～200メッシュ（タイラー標準篩）を通過するものが

ート中の固体電解質粉との接触効率が低下して、十分な電気化学素子としての特性が得られにくく、また95%を超えるとシート化の際脆くなり、シートとしての形状が保ちにくくなる。

ここで用いられる電極活物質としては、黒鉛、アセチレンブラック、活性炭等の炭素材料、硫化チタン、硫化ニオブ、硫化モリブデン、硫化銅、硫化銀、硫化鉛、銀シュプレル、銅シュプレル、硫化鉄等の硫化物、酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化チタン、酸化鉄、酸化銀、酸化銅等の酸化物、塩化銀、沃化鉛、沃化銅等のハロゲン化合物、銅、銀、リウム、金、白金、チタン、これらの金属の合金、ステンレス鋼等の金属材料が用いられ、構造体の使用目的によって適宜選択される。

これらの電極活物質のうち、固体電解質電池の正極用電極シートに適するものとしては、固体電解質と電気化学的にイオンの授受を行なうもの、例えば硫化チタン、硫化ニオブ、硫化モリブデン、硫化銅、硫化銀、硫化鉛、銀シュプレル、銅シュ

好ましい。

また、絶縁性高分子弾性体は、SEシートと同様のものを用いることができる。

電極シートⅠの製造方法としては、例えばパンバリミキサーで絶縁性高分子弾性体と固体電解質粉、電極活物質粉等とを混練し、得られた混合物をロール圧延してシート化する方法、絶縁性高分子弾性体を溶剤に溶解させた、好ましくは固形分濃度が50～80重量%の高分子溶液と固体電解質粉、電極活物質粉等とをボールミル等で混練し、得られた混合物をアプリケーションバー等で圧延し、溶剤を乾燥することによりシートを得る方法等が挙げられる。特に後者の方法は、100μm以下の厚みムラの少ない薄膜が得られやすいこと、混練時の発熱が少なく、固体電解質粉の変質および分解が起こり難いこと、さらに混練時に大気との接触が少なく、固体電解質粉の湿気、酸素等による変質および分解が起き難いことから好ましい。

なお、この電極シートⅠは、構造体Ⅱの電極シートとして用いることもできる。



また、金属シートとしては、リチウム、リチウムとアルミニウムの合金、三酸化タンゲステンなどからなるシートを挙げることができ、SEシート上に蒸着により設けることもできる。この金属シートの厚さは、通常、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

構造体IIは、SEシートを電極シートおよび/または金属シート間に積層させた構造体であって、SEシートおよび電極シートの少なくとも1つが、次に示すシート状形成体である。すなわち、SEシートの場合は、前記SEシートIIであり、また電極シートの場合は、少なくとも電極活物質粉を絶縁性高分子弾性体中に分散させた混合物を、網状体の開口部に充填してなるシート状形成体（以下、「電極シートII」という）である。なお、前記電極シートIIとしては、電極シート-SEシート間の界面抵抗を低減し、界面における電荷移動が容易に行なわれるようにするためには、電極活物質粉と固体電解質粉の混合物を用いることが好ましい。

前記電極シートIIの製造方法としては、例えば

電極シートIIに用いられる網状体としては、SEシートIIの製造に用いられた網状体と同様のものを挙げることができる。

構造体IおよびIIにおいて、SEシートおよび電極シートに含有される固体電解質粉または絶縁性高分子弾性体は、共通でも異なったものでもよいが、成型体の均質性、SEシートと電極シートとの接着性等の面から、共通のものを用いることが好ましい。

構造体IおよびIIを用いて固体電池を作製するに際しては、電極シートを、SEシートと接する面から、固体電解質粉と電極活物質粉との混合比を段階的に変化せしめ、SEシートと接する面で固体電解質粉の比率が大きくなるように複数のシートが混合比の順に積層され、多層化された電極シートとすることが好ましい。この場合の電極シートの多層化の程度は、特に限定されるものではなく、2層でも効果を有するが、好ましくは3~9層である。ただし、加工の煩雑さや厚型化を避ける意味から3~6層が適当である。このように、

固体電解質粉、電極活物質粉等を絶縁性高分子弾性体中に分散させた混合物を、溶媒中に分散させたスラリー中に網状体を浸漬し、該網状体の混合物を十分付着させた後、硬質ゴム、プラスチック、金属等からなるブレード、ロール等により開口部に充填するとともに、過剰に付着している混合物を除去する方法が挙げられる。この際のスラリー中の混合物の固形分濃度は、好ましくは50~80重量%である。このようにして網状体の開口部に混合物を充填した後、例えば20~30℃で、好ましくは不活性ガス雰囲気中で乾燥される。なお、これらのシートは、SEシートと電極シートとの密着性、導電率、分極性、容量等を向上させるために、該網状体の上下両方または一方に、各5~25 $\mu\text{m}$ の該混合物層を有することが好ましい。

上記方法によれば、網状体を母材とするために、極めて厚み精度の優れた電極シートIIを得ることができ、また、これらは連続的に製造することができる。

電極シートを多層化することにより、電極シート-SEシート間の界面抵抗を低減し、電流容量を大きくする効果が得られる。

なお、構造体IIにおいては、SEシートおよび電極シートのうち少なくとも1枚が網状体を有するものであればよい。

#### 〔作 用〕

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ は、三次元網目構造を有するリチウムイオン導電性固体電解質であるが、緻密な焼結体を得ることができず、またリチウムイオン導電率も低いものである。しかし、可動 $\text{Li}^+$ を増加させる目的で、 $\text{Ti}^{4+}$ を $\text{Fe}^{3+}$ または $\text{P}^{5+}$ を $\text{Si}^{4+}$ で置換した本発明の導電性固体電解質IおよびIIは、焼結体の緻密さを著しく向上させることができる。すなわち、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の場合、かなり的高温で焼結しても緻密な焼結体は得られず、気孔率約34%と非常に大きい値を示すが、本発明の固体電解質IおよびIIは、 $\text{Fe}^{3+}$ または $\text{Si}^{4+}$ の増大に伴ない気孔率が著しく低下（気孔率5%以下）し、緻密さが

大きく向上し、さらに $Fe^{3+}$ または $Si^{4+}$ の増加に伴ない、導電率を上昇させることができる。

第1図は $Li_{1-x}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ の置換量 $x$ と、導電率 $\sigma$ (25℃)の関係を示す。図中、○は $LiTi_2(PO_4)_3$ ( $x=0$ )、●は $Li_{1-x}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ を示し、第2図は、 $Li_{1-x}Ti_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ の置換量 $x$ と、導電率 $\sigma$ (25℃)の関係を示す。図中、○は $LiTi_2(PO_4)_3$ ( $x=0$ )、●は $Li_{1-x}Ti_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ を示す。

また、本発明の固体電解質Ⅲも、本発明の固体電解質ⅠおよびⅡと同様に気孔率が小さく、緻密さが大きく向上しているために、導電率が向上したものである。

#### 【実施例】

##### 実施例 1

$TiO_2$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ および $Fe_2O_3$ を、モル比で $TiO_2 : Li_2CO_3 : (NH_4)_2HPO_4 : Fe_2O_3 = 1.7 : 0.65 : 3 : 0.15$ の割合となる

また、この焼結体の全イオン導電率、リチウムイオン輸率および化学的安定性を次の方法によって調べ、その結果を第1表に示した。

全イオン導電率の測定は、焼結体の両面に金を蒸着して電極とし、インピーダンスメータを用いて交流法で行なった。

リチウムイオン輸率は、焼結体を2枚のリチウム金属板で挟み、直流電圧を0~2Vまで徐々に変化させ、通電電流量を評価することにより得られる直流導電率と上記全導電率の比として求めた。

化学的安定性は、焼結体を25℃で50%相対湿度の空気中に、12時間放置した後の全イオン導電率を求めることによって評価した。

##### 実施例 2

実施例1において、 $TiO_2$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ および $Fe_2O_3$ を、モル比で $TiO_2 : Li_2CO_3 : (NH_4)_2HPO_4 : Fe_2O_3 = 1.6 : 0.70 : 3 : 0.20$ の割合となるように用いた以外は、実施例1と同様にして焼結体を得た。得られた焼結体は、

ように秤量した。

前記各原料を、 $P_2O_5$ を乾燥剤としたデシケータ中、室温で真空乾燥させ、これら成分を乳ばちで粉末状に混合した。その後、電気炉内の白金るつぽ中で900℃で2時間反応させ、徐冷し、ボールミルで6時間粉碎した。得られた粉碎物を100℃で真空乾燥し、再度電気炉内の白金るつぽ中で900℃で2時間反応させ、徐冷し、ボールミルで12時間粉碎した。

該粉碎物を100℃で真空乾燥した後、成型用バインダーとして3重量%ポリビニルアルコール水溶液を該粉碎物1gに対して、0.1mlの割合で加え、プレスで1t/cm<sup>2</sup>の圧力によって直径10mm、厚さ1mmの錠剤状に加圧成型した。次いで、得られた加圧成型物を電気炉内の白金ボート上で1100℃で2時間焼結した。この焼結体は元素分析によって、 $Li_{1.3}Fe_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ であることが確認された。なお、元素分析は蛍光X線分析および原子吸光法によって行なった。

元素分析によって $Li_{1.4}Fe_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ であることが確認された。

また、この焼結体の試験を実施例1と同様に行ない、その結果を第1表に示した。

##### 比較例 1

実施例1において、 $TiO_2$ 、 $Li_2CO_3$ および $(NH_4)_2HPO_4$ を、モル比で $TiO_2 : Li_2CO_3 : (NH_4)_2HPO_4 = 2 : 0.5 : 3$ の割合となるように用いた以外は、実施例1と同様にして焼結体を得た。得られた焼結体は、元素分析によって $LiTi_2(PO_4)_3$ であることが確認された。

また、この焼結体の試験を実施例1と同様に行ない、その結果を第1表に示した。

##### 実施例 3

$TiO_2$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ および $SiO_2$ を、モル比で $TiO_2 : Li_2CO_3 : (NH_4)_2HPO_4 : SiO_2 = 2 : 0.6 : 2.8 : 0.2$ の割合となるように秤量した。

前記各原料を、 $P_2O_5$ を乾燥剤としてデシケータ中、室温で真空乾燥させ、これら成分を乳ばちで粉末状に混合した。その後、電気炉内の白金るつぼ中で $900^{\circ}C$ で2時間反応させ、徐冷し、ボールミルで6時間粉砕した。得られた粉砕物を $100^{\circ}C$ で真空乾燥し、再度電気炉内の白金るつぼ中で $900^{\circ}C$ で2時間反応させ、徐冷し、ボールミルで12時間粉砕した。

該粉砕物を $100^{\circ}C$ で真空乾燥した後、成型用バインダーとして3重量%ポリビニルアルコール水溶液を、該粉砕物1gに対して0.1mlの割合で加え、プレスで $1t/cm^2$ の圧力によって直径10mm、厚さ1mm錠剤状に加圧成型した。次いで、得られた加圧成型物を電気炉内の白金ボート上で $1100^{\circ}C$ で2時間焼結した。この焼結体は、元素分析によって $Li_{1.2}Ti_2Si_{0.2}P_{2.8}O_{12}$ であることが確認された。なお、元素分析は蛍光X線分析および原子吸光法によって行なった。

また、この焼結体の試験を実施例1と同様にして行ない、その結果を第1表に示した。

また、この焼結体の試験を実施例1と同様にして行ない、その結果を第1表に示した。

#### 実施例 6

実施例3において、 $TiO_2$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ および $SiO_2$ を、モル比で $TiO_2 : Li_2CO_3 : (NH_4)_2HPO_4 : SiO_2 = 2 : 0.75 : 2.5 : 0.5$ の割合となるように用いた以外は、実施例1と同様にして焼結体を得た。得られた焼結体は、元素分析によって $Li_{1.5}Ti_2Si_{0.5}P_{2.5}O_{12}$ であることが確認された。

また、この焼結体の試験を実施例1と同様にして行ない、その結果を第1表に示した。

#### 実施例 4

実施例3において、 $TiO_2$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ および $SiO_2$ を、モル比で $TiO_2 : Li_2CO_3 : (NH_4)_2HPO_4 : SiO_2 = 2 : 0.65 : 2.7 : 0.3$ の割合となるように用いた以外は、実施例1と同様にして焼結体を得た。得られた焼結体は元素分析によって $Li_{1.3}Ti_2Si_{0.3}P_{2.7}O_{12}$ であることが確認された。

また、この焼結体の試験を実施例1と同様にして行ない、その結果を第1表に示した。

#### 実施例 5

実施例3において、 $TiO_2$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ および $SiO_2$ を、モル比で $TiO_2 : Li_2CO_3 : (NH_4)_2HPO_4 : SiO_2 = 2 : 0.7 : 2.6 : 0.4$ の割合となるように用いた以外は、実施例1と同様にして焼結体を得た。得られた焼結体は、元素分析によって $Li_{1.4}Ti_2Si_{0.4}P_{2.6}O_{12}$ であることが確認された。

以 下 余 白

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	実施例 3
固体電解質の組成	$\text{Li}_{1.3}\text{Fe}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_{1.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.2}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{2.8}\text{O}_{12}$
全イオン導電率 ( $\text{Scm}^{-1}$ ) (25℃)	$2.5 \times 10^{-4}$	$3.8 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	$8.6 \times 10^{-4}$
リチウムイオン輸率 (%)	100	100	100	100
化学的安定性 ( $\text{Scm}^{-1}$ )	$2.5 \times 10^{-4}$	$3.8 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	$8.6 \times 10^{-4}$

	実施例 4	実施例 5	実施例 6
固体電解質の組成	$\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.3}\text{P}_{2.7}\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.8}\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.5}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.5}\text{P}_{2.5}\text{O}_{12}$
全イオン導電率 ( $\text{Scm}^{-1}$ ) (25℃)	$3.2 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$9.6 \times 10^{-4}$
リチウムイオン輸率 (%)	100	100	100
化学的安定性 ( $\text{Scm}^{-1}$ )	$3.2 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$9.6 \times 10^{-4}$

## 実施例 7

$\text{TiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を、モル比で $\text{TiO}_2 : \text{Li}_2\text{CO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 2 : 0.5 : 3$ の割合となるように秤量した。

前記各原料を、 $\text{P}_2\text{O}_5$ を乾燥剤としたデシケータ中、室温で真空乾燥させ、これら成分を乳ばちで粉末状で混合した。その後、電気炉内の白金るつぼ中で $900^\circ\text{C}$ で2時間反応させ、徐冷し、ボールミルで6時間粉碎した。得られた粉碎物を $100^\circ\text{C}$ で真空乾燥し、再度電気炉内の白金るつぼ中で $900^\circ\text{C}$ で2時間反応させ、徐冷し、ボールミルで12時間粉碎した。

該粉碎物が $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ で表わされる化合物であることは、元素分析により確認した。

さらに、該粉碎物に $\text{Li}_2\text{O}$ を $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 : \text{Li}_2\text{O} = 1 : 0.2$  (モル比)となるように添加し、乳ばちを用いて混合した。次いで、該混合物に成型用バインダーとして3重量%ポリビニルアルコール水溶液を該粉碎物1gに対

して0.1mlの割合で加え、プレスで $1\text{ t/cm}^2$ の圧力によって直径10mm、厚さ1mm錠剤状に加圧成型した。次いで、得られた加圧成型物を電気炉内の白金ポート上で $950^\circ\text{C}$ で2時間焼結した。

焼結体の気孔率は、X線分析より求まる理論密度と焼結体の重量から、計算で求めた体積(計算値)を実際に測定した体積(実測値)と比較することにより求めた。

また、この焼結体の試験を実施例1と同様に行なって調べ、その結果を第2表に示した。

## 実施例 8

実施例7において、 $\text{Li}_2\text{O}$ の添加量を $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 : \text{Li}_2\text{O} = 1 : 0.3$  (モル比)となるように添加した以外は、実施例7と同様にして焼結体を得た。

この焼結体の試験を実施例7と同様に行ない、その結果を第2表に示した。

## 実施例 9

実施例7において、 $\text{Li}_2\text{O}$ の代わりに $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ を $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 : \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$

$O_7 = 1 : 0.1$  (モル比) となるように添加した以外は、実施例7と同様にして焼結体を得た。

この焼結体の試験を実施例7と同様に行ない、その結果を第2表に示した。

#### 比較例2

実施例7と同様にして $LiTi_2(PO_4)_3$ を得た。この $LiTi_2(PO_4)_3$ を添加剤を加えずに焼結し、焼結体を得た。

この焼結体の試験を実施例7と同様に行ない、その結果を第2表に示した。

#### 実施例10

実施例7において、 $Li_2O$ の代わりに $Li_3PO_4$ を $LiTi_2(PO_4)_3 : Li_3PO_4 = 1 : 0.6$  (モル比) となるように添加した以外は、実施例7と同様にして焼結体を得た。

この焼結体の試験を実施例7と同様に行ない、その結果を第2表に示した。

#### 実施例11

実施例7において、 $Li_2O$ の代わりに $Li_3BO_3$ を $LiTi_2(PO_4)_3 : Li_3BO_3$

$= 1 : 0.6$  (モル比) となるように添加した以外は、実施例7と同様にして行ない、その結果を第2表に示した。

#### 実施例12

実施例7において、 $Li_2O$ の代わりに $Li_2SO_4$ を $LiTi_2(PO_4)_3 : Li_2SO_4 = 1 : 0.3$  (モル比) となるように添加した以外は、実施例7と同様にして焼結体を得た。

この焼結体の試験を実施例7と同様に行ない、その結果を第2表に示した。

#### 実施例13

実施例7において、 $Li_2O$ の代わりに $LiNO_3$ を $LiTi_2(PO_4)_3 : LiNO_3 = 1 : 0.8$  (モル比) となるように添加した以外は、実施例7と同様にして焼結体を得た。

この焼結体の試験を実施例7と同様に行ない、その結果を第2表に示した。

第 2 表

	実施例7	実施例8	実施例9	比較例2
添加剤の種類	$Li_2O$	$Li_2O$	$Li_4P_2O_7$	—
添加剤の量： 添加剤/ $LiTi_2(PO_4)_3$ (モル比)	0.2	0.3	0.1	—
焼結体の気孔率 (%)	4.1	3.0	3.2	34.0
全イオン導電率 ( $S\text{cm}^{-1}$ ) (25℃)	$2.4 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-6}$
リチウムイオン輸率 (%)	100	100	100	100
化学的安定性 ( $S\text{cm}^{-1}$ )	$2.4 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-6}$

第 2 表 (つづき)

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
添加剤の種類	$\text{Li}_3\text{PO}_4$	$\text{Li}_3\text{BO}_4$	$\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{LiNO}_3$
添加剤の量： 添加剤/ $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (モル比)	0.6	0.6	0.3	0.8
焼結体の気孔率 (%)	5.0	1.2	8.0	5.0
全イオン導電率 ( $\text{S cm}^{-1}$ ) (25℃)	$2.1 \times 10^{-4}$	$3.3 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-4}$
リチウムイオン輸率 (%)	100	100	100	100
化学的安定性 ( $\text{S cm}^{-1}$ )	$2.4 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-4}$	

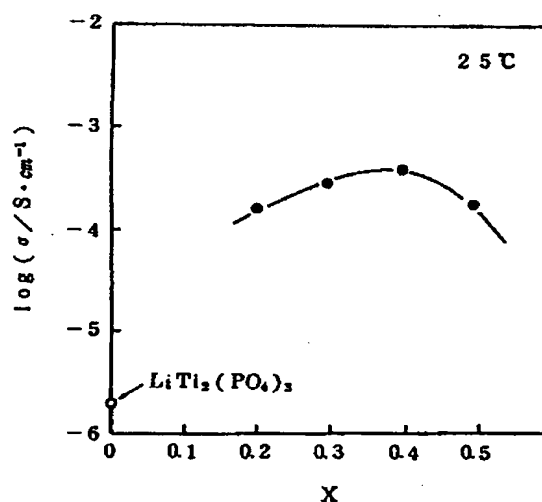
## 〔発明の効果〕

本発明の新規なリチウムイオン導電性固体電解質は、室温で高いイオン導電率を有し、リチウムイオン輸率も高く、化学的に安定であるので、固体マイクロ電池等の固体電気化学素子材料として有用である。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の  $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  で表わされるリチウムイオン導電性固体電解質における置換量  $x$  とイオン導電率  $\sigma$  の関係を、第2図は、本発明の  $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Si}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$  で表わされるリチウムイオン導電性固体電解質における置換量  $x$  とイオン導電率  $\sigma$  の関係を示す図である。

第 1 図



特許出願人 日本合成ゴム株式会社

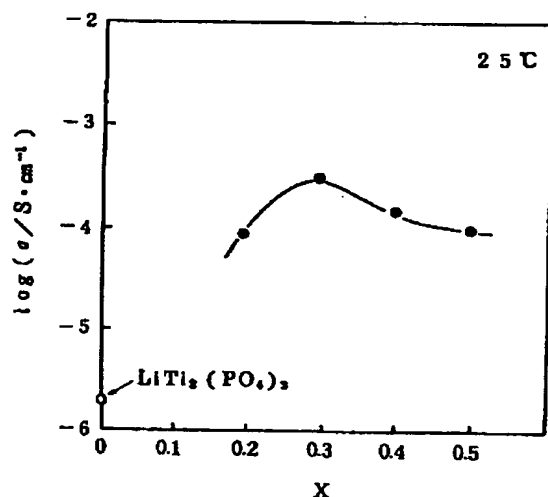
## 手続補正書

第 2 図

平成元年12月25日



特許庁長官 吉田 文 毅 殿



## 1. 事件の表示

特願平1-259832号

## 2. 発明の名称

リチウムイオン導電性固体電解質およびその製法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区築地二丁目11番24号

名 称 (417) 日本合成ゴム株式会社

取締役社長 朝倉 龍 夫

連絡先 日本合成ゴム株式会社 特許部

電話 (03) 5565-6598

## 4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



## 5. 補正の内容

- (1) 明細書10頁4行目の記載「Yは1～3価」を「Yは1～4価」に訂正する。
- (2) 明細書10頁5～6行目の記載「3価の場合には3」を「3価の場合には3、4価の場合には4」に訂正する。
- (3) 明細書38頁の第1表を別紙のように訂正する。
- (4) 明細書44頁の第2表(つづき)を別紙のように訂正する。

以 上

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	実施例 3
固体電解質の組成	$\text{Li}_{1.3}\text{Fe}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_{1.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.2}\text{P}_{2.8}\text{O}_{12}$
全イオン導電率 ( $\text{Scm}^{-1}$ ) (25℃)	$2.5 \times 10^{-4}$	$3.8 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	$8.6 \times 10^{-5}$
リチウムイオン輸率 (%)	100	100	100	100
化学的安定性 ( $\text{Scm}^{-1}$ )	$2.5 \times 10^{-4}$	$3.8 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	$8.6 \times 10^{-5}$

	実施例 4	実施例 5	実施例 6
固体電解質の組成	$\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.3}\text{P}_{2.7}\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.5}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.5}\text{P}_{2.5}\text{O}_{12}$
全イオン導電率 ( $\text{Scm}^{-1}$ ) (25℃)	$3.2 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$9.6 \times 10^{-5}$
リチウムイオン輸率 (%)	100	100	100
化学的安定性 ( $\text{Scm}^{-1}$ )	$3.2 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$9.6 \times 10^{-5}$

第 2 表 (つづき)

	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
添加剤の種類	$\text{Li}_3\text{PO}_4$	$\text{Li}_3\text{BO}_4$	$\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{LiNO}_3$
添加剤の量 : 添加剤/ $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (モル比)	0.6	0.6	0.3	0.8
焼結体の気孔率 (%)	5.0	1.2	8.0	5.0
全イオン導電率 ( $\text{Scm}^{-1}$ ) (25℃)	$2.1 \times 10^{-4}$	$3.3 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-4}$
リチウムイオン輸率 (%)	100	100	100	100
化学的安定性 ( $\text{Scm}^{-1}$ )	$2.1 \times 10^{-4}$	$3.3 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-4}$